

No active tr

DELPHION

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Der

The Delphion Integrated ViewBuy Now: ☒ PDF | File History | Other choicesTools: Add to Work File: Create new WorkView: INPADOC | Jump to: Top☐ EmailTitle: **JP11310755A2: COATING COMPOSITION AND LAMINATE**Country: **JP Japan**Kind: **A2 Document Laid open to Public inspection**Inventor: **MIYASHITA KAZUNORI;
TAKESHITA KATSUYOSHI;**Assignee: **SEIKO EPSON CORP**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **1999-11-09 / 1998-04-27**Application Number: **JP1998000117318**IPC Code: Advanced: **B32B 9/00; C09D 1/00; C09D 163/00; C09D 183/04;
G02B 1/10;**

Core: more...

IPC-7: **B32B 9/00; C09D 1/00; C09D 163/00; C09D 183/04;
G02B 1/10;**Priority Number: **1998-04-27 JP1998000117318**Abstract: **PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating compsn. which gives a high-refractive-index hard coat film excellent in weather (light) resistance by incorporating fine inorg. oxide particles contg. rutile titanium oxide having a specified particle size and an organosilicon compd. into the same.**SOLUTION:** Fine inorg. oxide particles contg. rutile titanium oxide having a particle size of 1-200 mμ (e.g. a complex sol of rutile titanium oxide, zirconium oxide, silicon oxide, and tin oxide) and an organosilicon compd. of formula I are incorporated. If necessary, an organosilicon compd. of formula II and/or a polyfunctional epoxy compd. (e.g. 1,6-hexanediol diglycidyl ether) and/or an organozilicon compd. of formula III are also incorporated. In the formulas, R1 is a 3C or higher org. group having a polymerizable reactive group; X1 to X4 are each a hydrolyzable group; R2 and R3 are each a 1-6C hydrocarbon group; R4 is a 1-3C hydrocarbon group; Y is an org. group having a carbonate or epoxy group; and m and n are each 0 or 1.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

Family: **None**Forward
References:

Go to Result Set: Forward references (1)

Buy PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	US6949284	2005-09-27	Yoshihara; Toshio	Dai Nippon Printing Co., Ltd.	Coating composition, it's coating, antireflection coating, antireflection image display and intermedi

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310755

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00 A
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00
163/00		163/00
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 1/10 Z
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-117318

(22) 出願日 平成10年(1998)4月27日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 宮下 和典

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 竹下 克義

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 コーティング用組成物及び積層体

(57) 【要約】

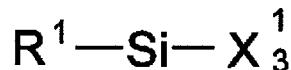
【課題】 高屈折率を維持しながら、ハードコート膜耐候(光)性に優れ、かつ、染色可能なハードコート膜においては、染色レンズの色変化が少ないコーティング用組成物を提供する。

【解決手段】 コーティング用組成物に、少なくとも下記成分(A)及び成分(B)を含有させた。

(A) 粒径1~200mμのルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを含有する無機酸化物微粒子。

(B) 一般式

【化1】



で表される有機ケイ素化合物(式中、R¹は重合可能な反応基を有する炭素数が3以上の有機基を表し、X¹は加水分解性基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも下記の成分(A)及び成分(B)を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

(A) 粒径1~200 μ mのルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを含有する無機酸化物微粒子。

(B) 一般式

【化1】

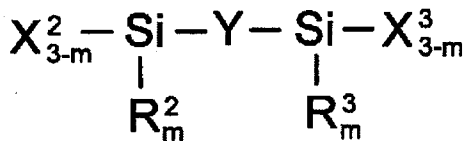


で表される有機ケイ素化合物(式中、 R^1 は重合可能な反応基を有する炭素数が3以上の有機基を表し、 X^1 は加水分解性基を表す。)

【請求項2】下記の成分(C)を含有することを特徴とする請求項1記載のコーティング用組成物。

(C) 一般式

【化2】



で表される有機ケイ素化合物(式中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ炭素数1~6の炭化水素基を表し、 X^2 及び X^3 は加水分解性基を表し、Yはカーボネート基又はエポキシ基を含有する有機基を表し、mは0又は1を表す。)

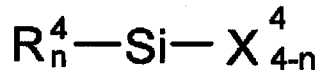
【請求項3】下記の成分(D)を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のコーティング用組成物。

(D) 多官能性エポキシ化合物。

【請求項4】下記の成分(E)を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のコーティング用組成物。

(E) 一般式

【化3】



で表される有機ケイ素化合物(式中、 R^4 は炭素数1~3の炭化水素基を表し、 X^4 は加水分解性基を表し、nは0又は1を表す。)

【請求項5】請求項1乃至4のいずれかに記載のコーティング用組成物からなるコート被膜表面に無機物質からなる反射防止膜を設けたことを特徴とする積層体。

【請求項6】請求項2乃至4のいずれかに記載のコーティング用組成物からなるコート被膜に染色によりカラー化を施した積層体。

【請求項7】請求項2乃至4のいずれかに記載のコーティング用組成物からなるコート被膜を染色した後、該コート被膜表面に無機物質からなる反射防止膜を設けたこ

とを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックレンズ表面に設けるハードコート被膜に関するものである。なかでも、高屈折率化に対応できる酸化チタンを含有するハードコート被膜において、耐摩耗性、耐湿性、耐候性等の耐久性に優れ、かつ染色等によるカラー化を施したもののについては、色変化の少ない優れた耐光性を有する透明被膜を提供し、さらには、その被膜上に無機物質からなる反射防止膜(以後無機蒸着膜と称す)を設けることを可能にしたハードコーティング用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、プラスチックレンズは多方面に利用されるようになってきている。

【0003】特に、眼鏡レンズにおいては、従来のガラスレンズに比べ、軽量、安全かつカラーバリエーションが豊富であることから、今や、プラスチックレンズがその主流になっている。

【0004】また、近年プラスチックレンズ素材は薄型化を図った高屈折率化が急速に進んでいる。そのための技術提案として、特開昭59-133211号公報、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報などでは1.60以上の屈折率を有する高屈折率樹脂材料が提案されている。特にアリルカーボネート系樹脂、アクリレート系樹脂、メタクリレート系樹脂、およびチオウレタン系樹脂を材料とするプラスチックレンズは、加工性、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ、レンズ厚が薄く見かけが良いために広く用いられるようになってきた。

【0005】しかし、その一方で、プラスチックレンズは表面に傷が付き易いという欠点がある為、シリコン系のハードコート被膜をプラスチックレンズ表面に設ける方法がとられている。このシリコン系のハードコート被膜は、金属酸化物のコロイド状分散体(ゾル)と有機ケイ素化合物であるシランカップリング剤を主成分としている。金属酸化物のゾルは、主に耐摩耗性、およびハードコート被膜表面に形成する無機蒸着膜との密着性を付与し、また、シランカップリング剤は主に耐摩耗性、金属酸化物粒子のバインディング剤、およびレンズ基材との密着性を付与している。

【0006】従来は、金属酸化物ゾルとしてもっぱら二酸化ケイ素微粒子のゾルが使用されており、そのハードコート被膜の屈折率は1.50程度であった。しかし、先に述べたように、近年プラスチックレンズの高屈折率化が進んでおり、その主流は今や屈折率が1.55以上のレンズ素材となっている。このような高屈折率レンズ素材に従来の二酸化ケイ素微粒子のゾルを使用したハードコート被膜を適用した場合、レンズ素材とハードコー

ト膜の屈折率の差による干渉縞が発生し、外観上好ましくない。この問題を解決するための技術提案として、特開昭61-54331号公報、特開昭63-37142号公報では、ハードコーティング組成物中の二酸化ケイ素微粒子のゾルを高屈折を有するAl、Ti、Zr、Sn、Sbの無機酸化物微粒子のゾルに置き換える方法が提示されている。また、特開平1-301517号公報では、二酸化チタンと二酸化セリウムの複合系ゾルの製造方法が提示されている。さらに、特開平2-264902号公報では、TiとCeの複合無機酸化物微粒子、特開平3-68901号公報では、Ti、CeおよびSiの複合無機酸化物を有機ケイ素化合物で処理した微粒子をコーティング組成物に用いる方法が提示されている。

【0007】さらに、このような高屈折率を有するハードコート膜に染色性を付与する技術提案として、特開平8-48940号公報、特開平8-295846号公報、特開平8-311408号公報、特開平4-213338号公報などが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】先に述べたように、ハードコート膜の高屈折率化は、高屈折率を有する無機酸化物微粒子を用いる方法が一般的である。

【0009】具体的には、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、In、Tiから選ばれる酸化物の単独微粒子および／またはこれらの複合微粒子から選ばれる1種又は2種以上の混合物（高屈折率金属酸化物と称す）が用いられることが多い。なかでも、Tiの酸化物、すなわち酸化チタンは屈折率が高、それ故多くの利点を備えている。まず、高い屈折率を有するため、今後、より高い屈折率設定が要求されると考えられるハードコート膜の設計に対応できる。また、ハードコート膜の狙い屈折率が同じである場合には、他の金属酸化物微粒子に比べ、添加量が少なく済む。その結果、ハードコート膜中の金属酸化物添加量が多すぎる事に起因する靱性低下による硬化反応中の膜クラック不良の発生が低く抑えられる。このように、酸化チタンは高屈折率金属酸化物として、極めて有用であるといえる。

【0010】しかしながら、酸化チタンをハードコート膜用の金属酸化物として用いた場合には次のような問題があった。酸化チタンは、光（紫外線）エネルギーを受けると活性を帯び、強い酸化分解力により、有機物を分解するという特性を有する。（以下、光活性と称す）その結果、酸化チタンがハードコート膜の構成成分として含有されている場合、光活性によりハードコート膜のうちの主構成成分であるシランカップリング剤等の有機物を分解する。具体的には、長期使用によりハードコート膜が白濁し、ついには、ハードコート膜クラック、膜ハガレにまで進行し、耐久品質上好ましくない。ま

た、ハードコート膜が染色可能なタイプであった場合、ハードコート膜中に含浸した染色剤分子が酸化チタンの光活性で分解される。具体的には、長期使用により、カラーレンズの色変化（退色）が極端に大きくなるという問題がある。このような色変化は、染色剤分子の構造により多少の差異はあるが、現在一般的に使用されている染色剤のほとんどが使用できない。

【0011】このような酸化チタンの光活性を抑える方策としては、光活性の低い安定な、Ce、Zr、Si等とTiとを混合および／または複合酸化物微粒子として用いる事が一般的に行われている。これにより、酸化チタンの光活性により発生したラジカルは、Ce、Zr、Si等の安定な金属酸化物にトラップされ、シランカップリング剤、染色剤等の有機物は分解されにくくなる。

【0012】しかし、このような方法では、酸化チタン単体の場合に比較し、屈折率が低い酸化物が添加されるため全体の屈折率が低下するという問題がある。一般的には、このような安定化のための金属酸化物は、全体量の30～40%添加する。これ以上の添加は全体としての屈折率の低下を招き好ましくない。

【0013】安定化のための金属酸化物を添加する方法は、酸化チタンを含有する高屈折率金属酸化物の光活性をある程度抑えることができるが、充分ではなく、ハードコート膜の白濁や膜ハガレは、大きな問題となっている。

【0014】また、このような安定化のための金属酸化物を添加する方法を用いても、染色剤の分解による色変化は防止できない。つまり、酸化チタンを用いた可染タイプの高屈折率ハードコートはいくつか提案されているが、何れも染色によるカラー化は可能であるものの、カラーレンズの色変化は大きく実用に供する事はできない。

【0015】さらには、このような方法では、実用に耐え得るハードコート膜の屈折率は1.66程度が限界である。従来技術のままで、今後さらなる高屈折率のハードコート膜が必要となった場合に対応不可能である。

【0016】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、高屈折率を維持しながら、ハードコート膜耐候（光）性に優れ、かつ、染色可能なハードコート膜においては、染色レンズの色変化が少ないコーティング用組成物を提供することを目的としている。

【0017】

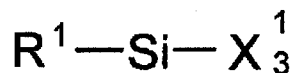
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のコーティング用組成物は、少なくとも下記の成分（A）及び成分（B）を含有することを特徴とする。

（A）粒径1～200nmのルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを含有する無機酸化物微粒子。

（B）一般式

【0018】

【化4】



【0019】で表される有機ケイ素化合物(式中、 R^1 は重合可能な反応基を有する炭素数が3以上の有機基を表し、 X^1 は加水分解性基を表す。)

【0020】酸化チタンには、アナターゼ・ルチル・ブルカイトの3種類の結晶形体がある。このうち、工業的に利用されているのは、アナターゼ型とルチル型であり、ブルカイト型は結晶構造が不安定であるため学術的研究にとどまっている。

【0021】ルチル型とアナターゼ型を比較した場合、アナターゼ型の結晶構造を持つ酸化チタンは存在率が高く、工業的に最も多く利用されている。しかし、その一方、酸化チタンの特徴的な特性である光活性については、ルチル型の結晶構造の方が安定である事がわかって

いる。
【0022】本発明では、選択的にルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを使用することで、酸化チタンの光活性に起因する種々の不具合点を改善することができた。

【0023】本発明で使用する(A)成分の具体的な例としては、粒径1~200 μm のルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを含有する無機酸化物微粒子が、分散溶媒、例えば水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒にコロイド状に分散させたものである。

【0024】また、コート膜の耐摩耗性等の耐久性向上を目的として、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタンと混合および/または複合微粒子化する無機酸化物としては、Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、In、Tiから選ばれる酸化物の単独微粒子および/または複合微粒子から選ばれる1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

【0025】さらにコーティング液中での分散安定性を高めるためにこれらの微粒子表面を有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で処理したものを使用することも可能である。この際用いられる有機ケイ素化合物としては、単官能シラン、二官能シラン、三官能シラン、あるいは、四官能シラン等がある。処理は、加水分解性の官能基を未処理でおこなっても、加水分解しておこなってもよい。また処理後は、加水分解性基が微粒子の-OH基と反応した状態が好ましいが、一部残存した状態でも安定性には問題はない。またアミン化合物としては、アンモニウム、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、またはn-プロピルアミン等のアルキルアミン、もしくは、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、もしくは、ピリジン等の脂環式アミン、もしくは、モノエタノール、トリエタノール等のアルカノールアミ

ンがある。これらの有機ケイ素化合物・アミン化合物の添加量は微粒子の重量に対して1~15%程度の範囲内で加える必要がある。

【0026】次に、成分(B)において、 R^1 は重合可能な反応基を有する炭素数が1~6の有機基であり、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、1-メチルビニル基、エポキシ基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基等の重合可能な反応基を有するシラン化合物である。また、 X^1 は加水分解可能な官能基であり、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、もしくは、クロロ基、ブロモ基等のハロゲン基、もしくは、アシロキシ基等があげられる。この加水分解性基数は3個で、3次元架橋構造を形成し得るものである必要がある。加水分解性基数が2個以下の場合は、塗膜の耐摩耗性が不充分となる。

【0027】このシラン化合物の具体例としては、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β -メトキシエトキシ)シラン、アリルトリアルコキシシラン、アクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -グリシドオキシプロピルトリアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン等がある。

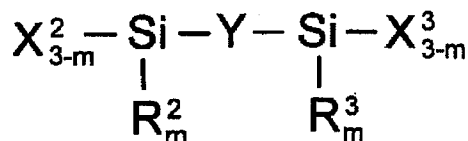
【0028】この成分(B)は2種以上混合して用いてもよい。また、この成分(B)は、加水分解をおこなってから用いた方がより有効である。

【0029】また、本発明は、下記の成分(C)及び成分(D)を含有することを特徴とする。

(C)一般式

【0030】

【化5】



【0031】で表される有機ケイ素化合物(式中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ炭素数1~6の炭化水素基を表し、 X^2 及び X^3 は加水分解性基を表し、Yはカーボネート基又はエポキシ基を含有する有機基を表し、mは0又は1を表す。)

(D)多官能性エポキシ化合物

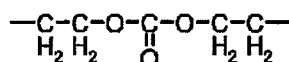
これらの化合物は、分子鎖が長いことからクラック防止により効果があるだけでなく、耐摩耗性および無機蒸着膜との密着性を低下することなく塗膜に染色性を付与することも可能にする。

【0032】成分(C)の一般式において、 R^2 及び R^3

はそれぞれ炭素数1～6の炭化水素基であるが、その具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基等があげられる。また、 X^2 及び X^3 は加水分解性基であり、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、もしくはクロロ基、ブロモ基等のハロゲン基、もしくはアシルオキシ基等があげられる。また、Yはカーボネート基またはエポキシ基を有する有機基であり、その具体例としては、

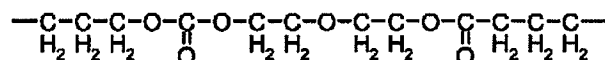
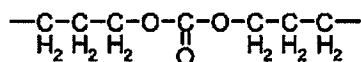
【0033】

【化6】



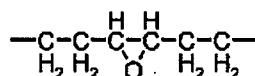
【0034】

【化7】



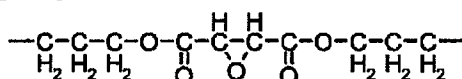
【0039】

【化12】



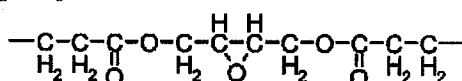
【0040】

【化13】



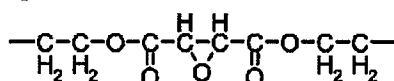
【0041】

【化14】



【0042】

【化15】



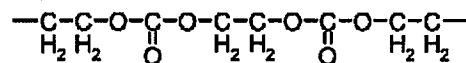
【0043】等が挙げられる。

【0044】これらのジシラン化合物は、従来公知の種々の方法で合成することができる。例えば、ジアリルカーボネートとトリクロロシラン等を付加反応させ、その後アルコキシ化させれば得ることができる。また、両末端に付加可能な置換基を持ち、さらにその内部にエポキシ基あるいはエポキシ化可能な官能基を含む化合物に、トリクロロシラン等を付加反応させ、その後アルコキシ化させれば得ることができる。

【0045】この成分(C)は、加水分解をおこなってから用いるか、もしくは硬化後の被膜に酸処理をおこな

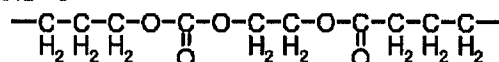
【0035】

【化8】



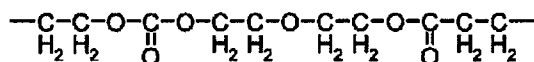
【0036】

【化9】



【0037】

【化10】



【0038】

【化11】

うか、どちらかの方法をとったほうがより有効である。

【0046】また成分(C)の使用量は、3～30重量%であることが望ましい。3重量%未満では、染色性と無機蒸着膜との密着性および各種耐久性を満足させることができない。また、30重量%を越えると塗膜の耐水性が低下する傾向があるだけでなく、塗膜に白濁が発生し易くなり、望ましくない。

【0047】続いて、成分(D)の多官能性エポキシ化合物は、塗料、接着剤等に広く利用されている。例えば、過酸化法で合成されるポリオレフィン系エポキシ樹脂、シクロペンタジエンオキシドやシクロヘキセンオキシドあるいはヘキサヒドロフタル酸とエピクロルヒドリンから得られるポリグリシジルエステルなどの脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールAやカテコール、レドシノールなどの多価フェノールあるいは(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ソルビトールなどの多価アルコールとエビスロルヒドリンから得られるポリグリシジルエーテル、エポキシ植物油、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロルヒドリンから得られるエポキシノボラック、フェノールフタレインとエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートアクリル系モノマーあるいはスチレンなどの共重合体、さらには上記エポキシ化合物とモノカルボン酸含有(メタ)アクリル酸とのグリシジル基開環反応により得られるエポキシアクリレートなどが挙げられる。

【0048】多官能エポキシ化合物の具体例としては、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリ

コールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールヒドロキシヒバリン酸エステルジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールジグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネートのトリグリシジルエーテル、等の脂肪族エポキシ化合物、イソホロンジオールジグリシジルエーテル、ビス-2, 2-ヒドロキシシクロヘキシルプロパンジグリシジルエーテル、等の脂環式エポキシ化合物、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、オルトフタル酸ジグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル、等の芳香族エポキシ化合物等が挙げられる。

【0049】本発明において成分(D)は、成分(C)のみでは染色性が不足する場合の染色性向上成分であると同時に、耐水性・耐温水性を向上させる目的で使用している。そこで、上記の中でも、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネートのトリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物、が特に望ましい。

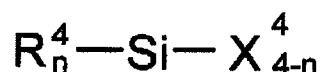
【0050】成分(D)の使用量は、全固形分組成の5~30重量%が望ましい。すなわち、5重量%未満では塗膜の染色性・耐水性が不充分であり、30重量%を越えると塗膜の耐摩耗性が不充分となり望ましくない。

【0051】また、本発明は、下記の成分(E)を含有することを特徴とする。

(E)一般式

【0052】

【化16】



【0053】で表される有機ケイ素化合物(式中、 R^4 は炭素数1~3の炭化水素基を表し、 X^4 は加水分解性基を表し、 n は0又は1を表す。)。

【0054】成分(E)において、 R^4 は炭素数1~3の炭化水素基であり、具体例としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、1-メチルビニル基、エポキシ基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基等が挙げられる。また、 X^4 は加水分解可能な官能基であり、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、もしくは、クロロ基、プロモ基等のハロゲン基、もしくは、アシルオキシ基等があげられる。

【0055】このシラン化合物の具体例としては、テトラアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、アリルトリアルコキシシラン、等が挙げられる。

【0056】この成分(E)は、被膜の更なる耐久性、特に耐摩耗性の向上、硬化時間短縮、および外観向上に効果がある。

【0057】成分(E)の使用量は、全固形分組成の2~15重量%が望ましい。すなわち、2重量%未満では、添加の効果が無く、15重量%を越えると塗膜の白濁、クラックが発生し易くなり、望ましくない。これらの化合物は、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0058】また、この成分(E)は、加水分解をおこなってから用いた方がより有効である。

【0059】なお、本発明のコーティング組成物は、上記成分の他に必要に応じて、少量の金属キレート化合物、界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料、油溶染料、蛍光染料、顔料、フォトクロミック化合物、ヒンダードアミン・ヒンダードフェノール系等の耐光耐熱安定剤等を添加し、コーティング液の塗布性、硬化速度および硬化後の被膜性能を改良することもできる。

【0060】さらに、本発明のコーティング組成物の塗布にあたっては、基材レンズと被膜の密着性向上を目的として、基材表面を予めアルカリ処理、酸処理、界面活性剤処理、無機あるいは有機の微粒子による剥離・研磨処理、プライマー処理またはプラズマ処理をおこなうことが効果的である。

【0061】また、コーティング液の塗布・硬化方法としては、ディッピング法、スピンコート法、スプレーコート法、ロールコート法、あるいはフローコート法によりコーティング液を塗布した後、40~200℃の温度で数時間加熱乾燥することにより、被膜を形成できる。

【0062】硬化被膜の膜厚は、0.05~30 μ mであることが望ましい。すなわち、0.05 μ m未満では、基本性能が実現できず、また、30 μ mを越えると表面の平滑性が損なわれたり、光学歪みが発生し望ましくない。

【0063】このようにして得られたコート被膜の表面に、無機物質からなる反射防止膜を形成する方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、等が挙げられる。真空蒸着法においては、蒸着中にイオンビームを同時に照射するイオンビームアシスト法を用いてもよい。また、膜構成としては、単層反射防止膜もしくは多層反射防止膜のどちらを用いてもかまわない。

【0064】その際使用される無機物質の具体例としては、SiO₂、SiO、TiO₂、TiO、Ti₂O₃、ZrO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅、CeO₂、MgO、Y₂O₃、SnO₂、MgF₂、WO₃等が挙げられる。これらの無機物質は単独もしくは2種以上を混合して用いる。

【0065】また、反射防止膜を形成する際には、ハードコート膜の表面処理をおこなうことが望ましい。この表面処理の具体例としては、酸処理、アルカリ処理、紫外線照射処理、アルゴン等の不活性ガスもしくは酸素雰囲気中での高周波放電によるプラズマ処理、アルゴン等の不活性ガスもしくは酸素などのイオンビーム照射処理等が挙げられる。以下、実施例により更に詳細に説明する。

【0066】

【発明の実施の形態】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これによって制限されるものではない。

【0067】(実施例1)

(1) コーティング液の調製

攪拌子を備えた反応容器に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン74.93g、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン37.61g、0.1規定塩酸水溶液38.2gを投入し、60分攪拌した。次に、蒸留水275.11gを投入し、さらに60分攪拌した。その後、ルチル型酸化チタン・酸化ジルコニウム・酸化珪素・酸化スズの複合ゾル（触媒化成工業株式会社製、商品名「オプトレイク1120Z（11RU-7/A8）」）584.39g、シリコン系界面活性剤（日本ユニカー（株）製、商品名「L-7604」）0.30gを添加し、充分攪拌した後、ハードコート液とした。

【0068】(2) コーティング液の塗布および硬化
上記(1)の操作で得られたハードコート液を、プラスチック眼鏡レンズ（セイコーエプソン（株）製、セイコースーパーソブリン用レンズ生地、屈折率1.66）の凸面にスピンコーティングにより塗布し、135℃で0.5時間加熱・硬化した。その後凹面についても同様

の操作をおこなった後、135℃で2.5時間加熱・硬化し、ハードコート付きのレンズを得た。

【0069】(3) 反射防止膜の形成

上記(1)の操作で得られたハードコート付きのレンズの表面に、プラズマ処理（アルゴンプラズマ400W×60秒）を行った後、無機物質の酸化ケイ素、酸化ジルコニウムからなる反射防止膜を真空蒸着法（真空器械工業（株）製、BMC-1000）で多層被覆し、ハードコート、反射防止付きプラスチックレンズを得た。

【0070】(4) 評価

得られたハードコート、反射防止付きレンズを以下の方法で評価した。

【0071】結果は、表1に示す。

【0072】①耐摩耗性

ボンスター#0000スチールウール（日本スチールウール株式会社製）で1kgの加重をかけ、10往復表面を摩擦し、傷の付いた程度を目視により次の段階に分けて評価した。

A：摩擦した範囲に、全く傷が認められない。

B：上記範囲内に、1~10本傷がついた。

C：上記範囲内に、10~20本傷がついた。

D：無数の傷がついているが、平滑な面が残っている。

E：無数の傷がついていて、平滑な面が残っていない。

【0073】②耐湿性

60℃、100RH%に設定された恒温恒湿槽（タバイエスバック株式会社製；PR-1G）に7日間放置した後、表面状態に変化がないものを良とした。

【0074】③耐候性

キセノンランプによるサンシャインウェザーメーター（スガ試験株式会社製；WEL-SUN-HC）に80時間暴露した後、表面状態の変化の程度を目視により、次の段階に分けて評価した。

◎：変化が認められない。

○：白濁が発生。

△：クラックが発生。

×：ハガレが発生。

【0075】④密着性

JISD-0202に準じてクロスカットテープ試験によって評価した。すなわち、ナイフを用い基材表面に1mm間隔に切れ目を入れ、マス目を100個形成する。次に、その上へセロファン粘着テープ（ニチバン株式会社製；商品名「セロテープ」）を強く押しつけた後、表面から90度方向へすばやく引っ張り剥離した後、コート被膜に残っているマス目の数を持って密着性評価指標とした。

【0076】(実施例2)

(1) エポキシメタクリレート合成

温度計、還流器を取り付けた1lのフラスコに、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製；商品名「デナコールEX-212」）6

00 g、メタクリル酸189 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート3 g、ハイドロキノンメチルエーテル0.4 g、ブチルセロソルブ338 gを入れ、攪拌をおこなひながら、70℃で2時間、80℃で2時間、続いて90℃で6時間反応させてエポキシメタクリレート(EA-1)を得た。得られたエポキシメタクリレートは、APHA180、酸化0.05であった。

【0077】(2) コーティング液の調製

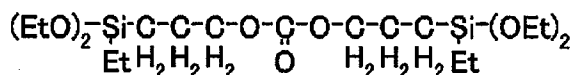
攪拌子を備えた反応容器にアグリシドキシプロピルトリメトキシシラン30.41 g、ビニルトリメトキシシラン33.95 g、下記構造式のジシラン化合物(DS)28.12 g、およびルチル型酸化チタン・酸化ジルコニウム・酸化珪素・酸化スズの複合ゾル(触媒化成

工業株式会社製、商品名「オプトレイク1120Z(11RU-7/A8)」)584.39 gを投入し、攪拌後、0.1規定塩酸水溶液29.10 gを投入し、60分攪拌した。次に、蒸留水309.17 gを投入し、60分攪拌した後、エポキシメタクリレート(EA-1)28.80 g、シリコン系界面活性剤(日本ユニカー(株)製、商品名「L-7604」)0.27 g、アセチルアセトンFe(III)塩0.018 gを添加し、充分攪拌した後、ハードコート液とした。

【0078】DSの構造式

【0079】

【化17】



【0080】(3) コーティング液の塗布および硬化
実施例1と同様の方法で行った。ただし、使用するプラスチックレンズは、以下の方法で製造したものを用いた。

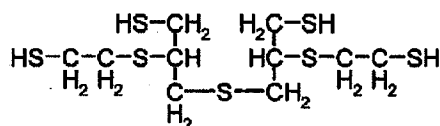
【0081】①プラスチックレンズ原料モノマーの調整
・レンズモールドへの注入

攪拌子を備えたガラス容器に、下記構造式で表されるテトラチオール化合物(A成分、B成分、C成分の混合比はモル比で、A/B/C=80/10/10)100重量部、

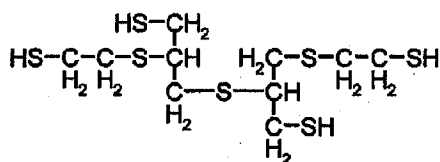
【0082】

【化18】

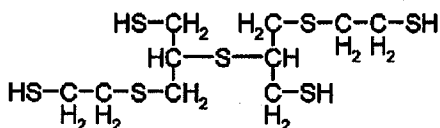
(A)



(B)



(C)



【0083】m-キシリレンジイソシアネート103重量部、ジブチルスズジラウレート0.02重量部、内部離型剤0.15重量部、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.09重量部を混合し、充分に攪拌した後、5 mmHgの真空下で充分に脱泡した。

【0084】得られた混合液を、二枚のガラス型を封止

用テープで保持したレンズモールドに注入した。

【0085】②レンズ重合

上記①で得られたレンズ原料入りのレンズモールドを温風加熱炉により35℃から120℃まで9時間で昇温し、最高温度120℃で0.5時間保持した後、4時間で40℃まで放冷した後、レンズモールドから離型し、プラスチックレンズ基材を得た。

【0086】(4) 染色

90℃に加熱した水1リットルに、Dianix Blue AC-E (三菱化成ヘキスト株式会社製) 1.2 g、Miketon Polyester Red4B F#300 (三井東圧染料株式会社製) 0.05 g、およびFSP Red BrownS-N (双葉産業株式会社製) 0.4 g、界面活性剤としてNIKKOL NES-203 (日光ケミカルズ株式会社製) 3 cc、キャリアー剤としてDK-CN (大和化学工業株式会社製) 2.5 gを添加、攪拌し、染色液とした。この染色液に、5分間ハードコート付きレンズを浸漬させた。

【0087】(5) 反射防止膜の形成

実施例1と同様の方法で行った。

【0088】(6) 評価

実施例1と同様の方法で行った。ただし、染色性、および染色レンズの耐光性については、以下の方法で評価した。

【0089】⑤染色性

得られた染色レンズを分光光度計DOT-3 (株式会社村上色彩技術研究所製) でCIE LAB表色系のL*値を測定した。染色ムラが無く、L*値が、85以下のものを良とした。

【0090】⑥染色レンズ耐光性

キセノンランプによるキセノンロングライフフェードメーター (スガ試験株式会社製; FAL-25AX) に80時間暴露した後、染色レンズの色変化の程度を目視により、次の段階に分けて評価した。

◎; 色調・色濃度共に変化が認められない。

○; 色濃度は低下したが、色調にほとんど変化がない。

△; 色調・色濃度共に変化が認められる。

×; ほとんど色が無くなっている。

結果は表1に示す。

【0091】(実施例3)

(1) コーティング液の調製

攪拌子を備えた反応容器にア－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン42.40 g、ビニルトリメトキシシラン56.30 g、ジシラン化合物(DS) 15.6 g、IPA分散コロイド状シリカ (触媒化成工業株式会社製、商品名「オスカル1432」) 46.70 g およびルチル型酸化チタン・酸化ジルコニウム・酸化珪素・酸化スズの複合ゾル (触媒化成工業株式会社製、商品名「オプトレイク1120Z (11RU-7/A8)」) 500.00 gを投入し、攪拌後、0.1規定塩酸水溶液38.90 gを投入し、60分攪拌した。次に、蒸留水200.00 g、イソプロピルセロソルブ65.10 gを投入し、60分攪拌した後、エポキシメタクリレート(EA-1) 32.00 g、シリコーン系界面活性剤 (日本ユニカー (株) 製、商品名「L-760

4」) 0.30 g、を添加し、充分攪拌した後、ハードコート液とした。

【0092】(2) コーティング液の塗布および硬化
実施例1と同様の方法で行った。ただし、使用するプラスチックレンズは、セイコーエプソン (株) 製のセイコールーシャス用レンズ生地 (屈折率1.60) とした。

【0093】(3) 染色

実施例2と同様の方法で行った。

【0094】(4) 反射防止膜の形成

実施例1と同様の方法で行った。

【0095】(5) 評価

実施例2と同様の方法で行った。結果は表1に示す。

【0096】(比較例1) 実施例1の(1) コーティング液の調製において、無機酸化物微粒子のゾルをアナターゼ型酸化チタン・酸化ジルコニウム・酸化珪素の複合ゾル (触媒化成工業株式会社製、商品名「オプトレイク1820Z (U-25・A8)」) とした以外は、実施例2と同様の方法で、(1) コーティング液の調製、(2) コーティング液の塗布および硬化、(3) 反射防止膜の形成、(4) 評価を行った。結果は、表1に示す。

【0097】(比較例2) 攪拌子を備えた反応容器にア－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン164.87 g、テトラメトキシシラン19.66 g、0.1規定塩酸水溶液56.45 gを投入し、60分攪拌した。次に、蒸留水200 g、イソプロピルセロソルブ44.01 gを投入し、さらに60分攪拌した。その後、アナターゼ型酸化チタン・酸化ジルコニウム・酸化珪素の複合ゾル (触媒化成工業株式会社製、商品名「オプトレイク1820Z (U-25・A8)」) 515.00 g、シリコーン系界面活性剤 (日本ユニカー (株) 製、商品名「L-7604」) 0.30 gを添加し、充分攪拌した後、ハードコート液とした。

【0098】次に、実施例1と同様の方法で、(2) コーティング液の塗布および硬化、(3) 反射防止膜の形成、(4) 評価を行った。結果は、表1に示す。

【0099】(比較例3) 実施例2の(1) コーティング液の調製において、無機酸化物微粒子のゾルをアナターゼ型酸化チタン・酸化ジルコニウム・酸化珪素の複合ゾル (触媒化成工業株式会社製、商品名「オプトレイク1820Z (U-25・A8)」) とした以外は、実施例2と同様の方法で、(1) コーティング液の調製、(2) コーティング液の塗布および硬化、(3) 反射防止膜の形成、(4) 評価を行った。結果は、表1に示す。

【0100】

【表1】

No.	① 耐摩耗性	② 耐湿性	③ 耐候性	④ 密着性	⑤ 染色性	⑥ 染色後の 耐光性
実施例-1	B	良	◎	100/100	不可	…
実施例-2	C	良	◎	100/100	良	○
実施例-3	B	良	◎	100/100	良	◎
比較例-1	B	良	△	100/100	不可	…
比較例-2	B	良	×	100/100	不可	…
比較例-3	C	良	○	100/100	良	△

…；未実施

【0101】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により、酸化チタンの持つ高い屈折率を活かした、高い屈折率、充分な耐候（光）性、耐摩耗性等の耐久性、無機蒸着膜との密着性を有するコーティング用組成物が提供できる。

【0102】また、染色加工を施したコーティング膜においては、紫外線による色変化が小さく抑えることができる。その結果、高屈折率を有しながら、染色加工が可

能（色変化が小さい）なコーティング膜が提供できる。

【0103】このように、本発明のコーティング用組成物は種々の材料および屈折率を有するプラスチックレンズ材料に適用可能であり、その効果は、プラスチック眼鏡レンズに限らず、カメラレンズ、光ビーム集光レンズ等民生あるいは産業用に広く適用することが可能であり、その効果は多大である。